

51

Int. Cl.:

C 07 d, 51/80

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 6

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2028 803

Aktenzeichen: P 20 28 803.3

Anmeldetag: 6. Juni 1970

Offenlegungstag: 16. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

22

Datum: —

23

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Polymere Phenazoniumverbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Schering AG, Berlin und Bergkamen, 1000 Berlin

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Todt, Hans-Günther, Dr.; Clauß, Wolfgang, Dr.;
Dahms, Wolfgang; 1000 Berlin

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2028803

2028803

SCHERING AG
Patentabteilung

Berlin, den 4. Juni 1970

Polymere Phenazoniumverbindungen

Die Erfindung betrifft neue polymere Phenazoniumverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung in sauren Elektrolyten zur Abscheidung glänzender, einebnender Kupferüberzüge.

Es ist seit langem bekannt, daß sauren, insbesondere den am meisten verbreiteten, schwefelsauren Kupferelektrolyten bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden können, um statt einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferüberzüge zu erhalten. Für diesen Zweck sind z. B. bekanntgeworden Polyäthylenglycol, Thioharnstoff und dessen Derivate, Thiohydantoin, Thiocarbaminsäureester und Thiophosphorsäureester, die jedoch keinerlei praktische Bedeutung mehr besitzen, da die Qualität der mit ihnen erhaltenen Kupferüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entspricht. So sind die Überzüge entweder zu spröde oder sie besitzen einen zu geringen Glanz bzw. fallen in bestimmten Stromdichtebereichen reliefartig aus.

109851/1922

4. Juni 1970

Auch der Zusatz von bestimmten Safraninen - entweder für sich nach dem Vorschlag der deutschen Patentschrift Nr. 947.656 oder im Gemisch mit Thioharnstoff oder dessen Substitutionsprodukten nach der deutschen Patentschrift Nr. 1.004.880 - führt zu Kupferüberzügen mit solch unbefriedigenden Eigenschaften.

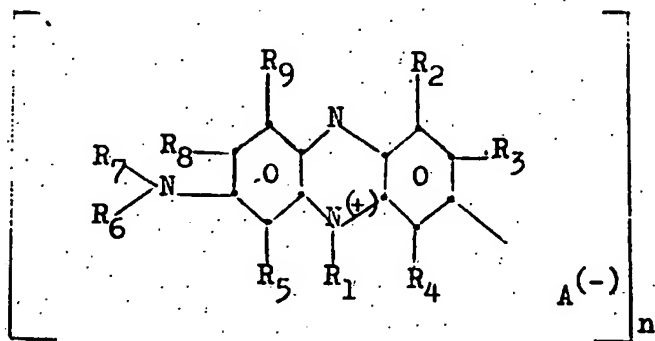
Weiterhin wurde der Zusatz von Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten (deutsche Patentschriften Nr. 1.152.863 und 1.165.962) und von bestimmten Verbindungen mit C=S-Gruppen im Molekül (deutsche Patentschrift Nr. 1.218.247) vorgeschlagen.

Mit diesen Zusätzen erhält man zwar glänzende Kupferniederschläge, doch werden auch diese den erhöhten Anforderungen der Praxis nicht immer gerecht, da deren einebnende Wirkung unbefriedigend ist.

Vorgeschlagen wurde außerdem der Zusatz von Polyalkylenimininen in Verbindung mit organischen Thioverbindungen (deutsche Patentschrift Nr. 1.246.347) und Polyvinylverbindungen in Mischung mit sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen und organischen Thioverbindungen (deutsche Offenlegungsschrift Nr. 1.521.062). Derartige Kupferelektrolyte erlauben aber nicht den Einsatz höherer kathodischer Stromdichten, und die abgeschiedenen Kupferüberzüge können außerdem nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten sauren Kupferbäder zu vermeiden und darüber hinaus diese Bäder so zu verbessern, daß diese auch bei höheren Stromdichten betrieben werden können und in Verbindung mit an sich bekannten anderen Glanzbildnern die Abscheidung besonders gleichmäßiger Kupferniederschläge ermöglichen, welche sich ohne Zwischenbehandlung vernickeln lassen.

Dies wird erfindungsgemäß gelöst durch einen sauren Kupfer-elektrolyten, der gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und R_5 und R_8 außerdem mono- oder polymere Phenazoniumradikale darstellen, A ein Säurerest und n eine ganze Zahl von 2 bis 100, vorzugsweise von 4 bis 20, ist.

4. Juni 1970

Als niedere Alkylreste seien z. B. genannt Methyl und Äthyl u.a..

Ein Arylrest kann z. B. sein Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert sein kann durch Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy u.a..

Als Säurereste kommen z. B. in Betracht die der Salzsäure (Cl^-), Schwefelsäure (HSO_4^-), Salpetersäure (NO_3^-) und Essigsäure (CH_3COO^-) u.a..

Die Reste R_5 und R_8 können außerdem z. B. Phenazoniumradikale des Grundkörpers bedeuten.

Die Mengen, in denen die gekennzeichneten Verbindungen den Kuperbädern zugegeben werden müssen, um eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung zu erzielen, sind überraschenderweise nur sehr gering und betragen etwa 0,0005 bis 0,1 g/Liter, vorzugsweise 0,0005 bis 0,03 g/Liter.

Tabelle I enthält Beispiele für erfindungsgemäße Substanzen und Angaben über die bevorzugten Konzentrationen im Elektrolyten.

Die Verknüpfungsstellen der Radikale sind nicht völlig geklärt. Die Verknüpfung kann außer über die 3-Stellung des Phenazoniumradikals auch über die 5- und die 7-Stellung erfolgen.

2028803

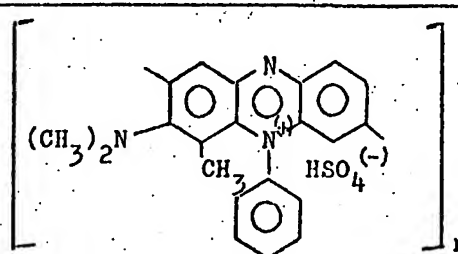
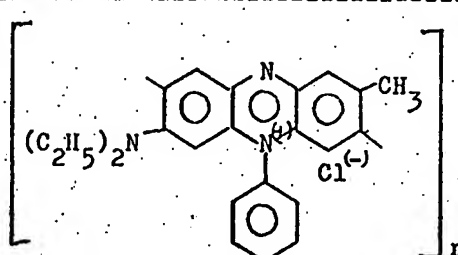
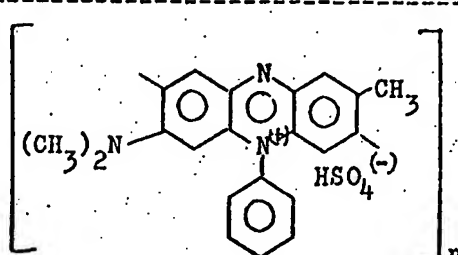
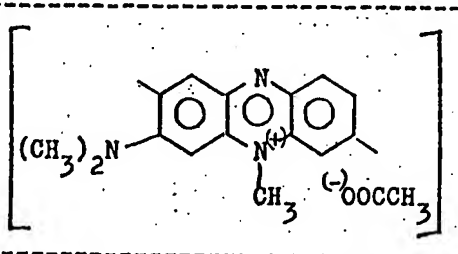
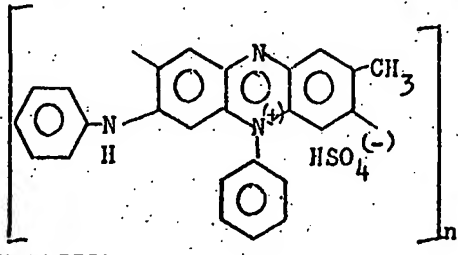
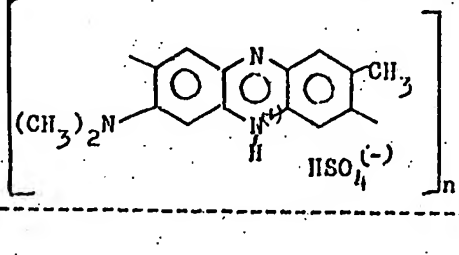
5

Tabelle I

SCHERING AG

Patentabteilung

4. Juni 1970

Nr.	Substanz	n = (etwa)	bevorzugte Kon- zentration g/Liter
1		12	0,004 - 0,08
2		10	0,003 - 0,03
3		19	0,001 - 0,03
4		27	0,01 - 0,08
5		7	0,01 - 0,06
6		30	0,005 - 0,06

109851/1922

2028803

SCHERING AG

Patentabteilung 4. Juni 1970

Nr.	Substanz	n = (etwa)	bevorzugte Kon- zentration g/liter
7		13	0,001 - 0,03
8		5	0,005 - 0,05
9		4	0,002 - 0,06
10		10	0,004 - 0,04
11		3	0,01 - 0,1
12		13	0,002 - 0,04

109851/1922

4. Juni 1970

Diese Substanzen lassen sich z. B. wie folgt herstellen:

2 Mol eines schwefelsauren Amins, z. B. 2-Methyl-3-amino-6-dimethylamino-9-phenyl-phenazoniumsulfat werden mit 4,5 Liter 20 %iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und bei -5°C mit 650 ml Nitrosylschwefelsäure, die 2,2 Mol salpetrige Säure enthält, innerhalb 3 Stunden diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört und die Reaktionslösung auf 20°C erwärmt, wobei sich kräftig Stickstoff entwickelt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit einer Base, z.B. Kalilauge, neutralisiert.

Beim Stehen kristallisieren 800 g eines blauen Reaktionsproduktes der Substanz Nr. 3 (Tabelle I). Nach dem Trocknen kann dieses Produkt nach entsprechender Verdünnung sofort in sauren Kupferelektrolyten eingesetzt werden. Das Molgewicht beträgt etwa 8000.

Im folgenden wird die Herstellung einiger anderer erfindungsgemäßer Substanzen beschrieben.

Herstellung der Substanz Nr. 1

1 Mol 3 - Amino - 5 - methyl - 6 - dimethylamino- 9-phenyl-phenazonium-hydrogensulfat wird in 2 l 25%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und bei -10°C mit 300 ml Nitrosylschwefelsäure, die 1,1 Mol salpetrige Säure enthält, innerhalb 4 Stunden diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Harnstoff

zerstört und die Reaktionslösung langsam auf 30°C erwärmt, wobei sich kräftig Stickstoff entwickelt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit gasförmigem Ammoniak neutralisiert. Beim Stehen kristallisieren 350 g polymeres blaues Phenylphenazoniumsalz aus. Nach dem Trocknen kann dieser polymere Farbstoff, der ein mittleres Molgewicht von etwa 5000 besitzt, in entsprechender Verdünnung sofort in sauren Kupferelektrolyten eingesetzt werden.

Herstellung der Substanz Nr. 2

1 Mol 2-Methyl-3-amino-6-diäthylamino-9-phenyl-phenazoniumchlorid wird in 2 l 30%iger HCl aufgeschlämmt und bei - 10°C vorsichtig mit 1,1 Mol NaNO_3 gelöst in 250 ml Wasser, innerhalb von 5 Stunden diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört und die Reaktionslösung auf 20°C erwärmt, wobei sich kräftig Stickstoff entwickelt.

Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit Kaliumhydroxyd neutralisiert. Nach Stehenlassen können 300 g des blauen polymeren Farbstoffes mit einem mittleren Molgewicht von 4000 abgesaugt werden.

Herstellung der Substanz Nr. 4

0,1 Mol 3-Amino-6-dimethylamino-9-methyl-phenazonium-acetat wird in 250 ml Eisessig aufgeschlämmt und bei - 5°C mit 0,12 Mol Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, vorsichtig diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Harn-

stoff zerstört und die Reaktionslösung kurz zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 100 ml und Abkühlen kann der ausgefallene polymere Farbstoff von einem mittleren Molgewicht von etwa 8000 abgesaugt werden.

Ausbeute: 20 g

Herstellung der Substanz Nr. 5

0,1 Mol 2-Methyl-3-amino-6-phenylamino-9-phenyl-phenazoniumhydrogensulfat wird in 250 ml 35%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und bei -20°C mit 30 ml Nitrosylschwefelsäure, die 0,12 Mol salpetrige Säure enthält, diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört und das Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit Natronlauge neutralisiert und der mit etwas Natriumsulfat verunreinigte polymere Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 3000 abgesaugt. Ausbeute: 15 g

Herstellung der Substanz Nr. 6

0,05 Mol 2-Methyl-3-amino-6-dimethylamino-phenazoniumhydrogensulfat wird in 50 ml 40%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und bei -5°C mit 15 ml Nitrosylschwefelsäure, die 0,06 Mol salpetrige Säure enthält, diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidoschwefelsäure zerstört und die Säure mit Ammoniak neutralisiert. Nach kurzem Stehen kann ein blauer polymerer Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 10.000 abgesaugt werden. Ausbeute: 5 g

4. Juni 1970

Herstellung der Substanz Nr. 7

0,05 Mol 3-Amino-6-methylamino-9-phenyl-phenazonium-acetat wird in 200 ml Eisessig aufgeschlämmt und bei -10°C mit 0,06 Mol Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, diazotiert. Nach Zerstören der überschüssigen salpetrigen Säure mit Harnstoff wird die Reaktionslösung auf 40°C erwärmt, eingengt und der ausgefallene Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 5 000 abgesaugt. Ausbeute: 8 g

Herstellung der Substanz Nr. 8

0,05 Mol 2-Phenyl-3-amino-6-äthylamino-9-phenyl-phenazonium-chlorid wird in 400 ml 30%iger Salzsäure aufgeschlämmt und mit 0,06 Mol Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, innerhalb einer Stunde diazotiert. Nach Zerstören der überschüssigen salpetrigen Säure mit Amidosulfonsäure wird auf 30°C erwärmt, nach beendeter Stickstoffentwicklung weitgehend eingengt und der ausgefallene Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 2 000 abgesaugt. Ausbeute: 4 g

Herstellung der Substanz Nr. 9

0,05 Mol 1,2,5,8-Tetramethyl-3-amino-6-diäthylamino-9-phenyl-phenazonium-hydrogensulfat wird in 500 ml 50%iger Schwefelsäure gelöst und mit 15 ml Nitrosylschwefelsäure, die 0,06 Mol salpetrige Säure enthält, bei -10°C diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört, das Diazoniumsalz verkocht und die Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisiert. Der ausgefallene Farbstoff mit einem mittleren Molge-

109851/1922

wicht von etwa 2 000 abgesaugt. Ausbeute: 10 g (verunreinigt mit Ammoniumsulfat)

Herstellung der Substanz Nr. 10

0,05 Mol 2,7-Dimethyl-3-amino-6-diäthylamino-9-tolyl-phenazonium-chlorid wird in 50 ml 30%iger Salzsäure suspendiert und vorsichtig mit 0,06 Mol Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, bei - 5°C diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört, die Reaktionslösung auf 80°C erhitzt, weitgehend eingeeengt und der ausgefallene Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 4 000 abgesaugt. Ausbeute: 8 g

Herstellung der Substanz Nr. 11

0,05 Mol 2,8-Diphenyl-3-amino-5-methyl-6-dimethylamino-9-phenylphenazonium-hydrogensulfat wird in 500 ml 50%iger Schwefelsäure gelöst und mit 15 ml Nitrosylschwefelsäure, die 0,06 Mol salpetrige Säure enthält, bei - 10°C diazotiert und anschließend die überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört.

Nach Verkochen der Diazoniumverbindung wird mit Ammoniak neutralisiert und der ausgefallene blaue Farbstoff mit einem mittleren Molgewicht von etwa 1500 abgesaugt. Ausbeute: 9 g

Herstellung der Substanz Nr. 12

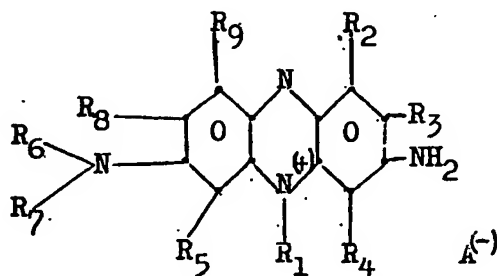
2 Mol 2,7-Dimethyl-3,6-diamino-9-phenyl-phenazoniumhydrogensulfat wird mit 4,5 l 20%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und bei

- 10°C mit 650 ml Nitrosylschwefelsäure, die 2,2 Mol salpetrige Säure enthält, innerhalb von 5 Stunden diazotiert. Die überschüssige salpetrige Säure wird mit Amidosulfonsäure zerstört und die Reaktionslösung auf 25°C erwärmt, wobei sich kräftig Stickstoff entwickelt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit Ammoniak neutralisiert und der beim Stehen ausgefallene polymere rot-braune Farbstoff mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 5 000 abgesaugt.

Ausbeute: 750 g Farbstoff (mit Ammoniumsulfat verunreinigt)

Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der gekennzeichneten Verbindungen.

Wie beschrieben, geht dieses Verfahren aus von Verbindungen der allgemeinen Formel



in der die Reste $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ Wasserstoff, niederes Alkyl oder Aryl und A einen Säurerest bedeuten, gegebenenfalls substituiertes

aus denen dann durch Diazotieren in saurer Lösung und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoniumsalze die gewünschten Reaktionsprodukte entstehen.

Zweckmäßigerweise wird die Diazotierung der Aminoverbindungen in schwefelsaurer, salzsaurer oder essigsaurer Lösung vorgenommen. Diese Säuren bilden dann jeweils den obengenannten Säurerest A. Als Diazotierungsmittel eignen sich z.B. Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure u.a. .

Das sogenannte Verkochen der entstandenen Diazoniumsalze kann bei Temperaturen von etwa 5 bis 100° C, vorzugsweise von etwa 10 bis 25° C erfolgen.

Die Reaktionsprodukte fallen aus der sauren Reaktionslösung aus oder können hieraus durch Neutralisation mit Basen, z.B. Ammoniak, Natron- oder Kalilauge, ausgefällt werden. Die Isolierung erfolgt dann nach an sich üblichen Methoden.

Als Elektrolyt zur Abscheidung von Kupferüberzügen unter Zusatz der erfindungsgemäßen Substanzen wird im allgemeinen eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung folgender Zusammensetzung benutzt:

Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	125 - 260 g/Liter
Schwefelsäure H_2SO_4	20 - 85 g/Liter.

Statt Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Phosphorsäure und/oder andere Säuren ersetzt werden. Der Elektrolyt kann chloridfrei sein

oder - was zur Verbesserung des Glanzes und der Einebnung meist vorteilhaft ist - Chloride, z. B. Alkalichloride oder Chlorwasserstoffsäure in Mengen von 0,001 bis 0,2 g/Liter enthalten.

Werden zu solchen Kupferbädern eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Substanzen zugegeben, so fällt der normalerweise kristallin-matte Niederschlag in einem weiten Stromdichtebereich glänzend aus. Außerdem kann die kathodische Stromdichte um etwa 50 % erhöht werden, ohne daß es zu Fehlern, insbesondere zu Knospenbildungen im Bereich hoher Stromdichten kommt. Um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen, kann man demzufolge die Expositionszeit entsprechend verringern und in einer Anlage gegebener Größe mehr Ware durchsetzen.

Die erfindungsgemäßen Substanzen sind aber auch besonders geeignet, in Verbindung mit anderen, üblichen Glanzbildnern und/oder Netzmitteln schleierfreie und hochglänzende Kupferüberzüge abzuscheiden. Elektrolyte, die Substanzen der Tabelle I enthalten, zeigen auch ein hervorragendes Alterungsverhalten. Selbst nach einem Stromdurchgang von 200 - 400 Ah/l und mehr fallen die Kupferüberzüge genauso hochglänzend, ein-ebnend und duktil wie in einem neu angesetzten Elektrolyten aus. Es entstehen keine schädlichen Zersetzungsprodukte dieser Substanzen, die Reinigungen, z.B. mit Aktivkohle, erforderlich machen.

Eine besonders deutliche und sprunghafte Verbesserung des Glanzes und der einebnenden Wirkung erhält man, wenn man die erfindungsgemäßen Substanzen solchen Kupferelektrolyten zugibt, die als Glanzbildner sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen sowie organische Thioverbindungen, welche vorzugsweise eine oder mehrere wasserlöslich machende Gruppen enthalten.

Die Mengen, die man von diesen Verbindungen dem Kupferelektrolyten zugibt, liegen etwa innerhalb folgender Grenzen:

Sauerstoffhaltige, hochmolekulare
Verbindungen

0,01 - 20,0 g/Liter,
vorzugsweise 0,02 - 8,0 g/Liter;

organische Thioverbindungen mit wasserlöslich machenden Gruppen

0,0005 - 0,2 g/Liter,
vorzugsweise 0,01 - 0,1 g/Liter.

Tabelle II enthält Beispiele für sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen und deren bevorzugte Konzentrationen.

T a b e l l e II

Nr.	Substanz	bevorzugte Konzentration g/Liter
1	Polyvinylalkohol	0,05 - 0,4
2	Carboxymethylcellulose	0,05 - 0,1
3	Polyäthylenglycol	0,1 - 5,0
4	Polypropylenglycol	0,05 - 1,0
5	Stearinsäure-Polyglycolester	0,5 - 8,0
6	Ölsäure-Polyglycolester	0,5 - 5,0
7	Stearylalkohol-Polyglycoläther	0,5 - 8,0
8	Nonylphenol-Polyglycoläther	0,5 - 6,0

Tabelle III enthält Beispiele für organische Thioverbindungen mit wasserlöslich machenden Gruppen und deren bevorzugte Konzentrationen.

T a b e l l e III

Nr.	Substanz	bevorzugte Konzentration g/Liter
1	N,N-Diäthyl-dithiocarbaminsäure-(sulfopropyl)-ester, Natriumsalz	0,01 - 0,1
2	Mercaptobenzthiazol-S-propansulfonsaures Natrium	0,02 - 0,1
3	3-Mercaptopropan-1-sulfonsaures Natrium	0,005 - 0,1
4	Bis-(3-Natriumsulfopropyl)-disulfid	0,005 - 0,2
5	Thiophosphorsäure-O-äthyl-bis-(sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz	0,01 - 0,15
6	Thiophosphorsäure-tris-(sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz	0,02 - 0,15
7	Isothiocyanopropylsulfonsaures Natrium	0,05 - 0,2
8	Thioglycolsäure	0,001 - 0,003

Die Zugabe von Substanzen der Tabelle I zu Kupferelektrolyten, die an sich bekannte Glanzbildner der Tabellen II und III enthalten, bewirkt also zwei entscheidende technische Vorteile:

1. die anwendbare kathodische Stromdichte wird bis zu 50 % gesteigert,
2. die einebnende Wirkung, d.h. die Verringerung von Rauigkeiten des Grundmaterials, erhöht sich (gemessen bei einer Schichtdicke von 24 μm) von 40 - 50 % auf etwa 70 - 80 %.

Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Verbindungen im Kupferelektrolyten können in weiten Grenzen schwanken. Als günstig hat sich erwiesen, wenn ein Gewichtsverhältnis der in den Tabellen I, II und III beispielsweise aufgeführten Substanzen von etwa 1 : 10 : 2 bis zu etwa 1 : 200 : 20 vorliegt.

Folgende Beispiele erläutern die Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte.

Beispiel 1

In einem Kupferbad der Zusammensetzung

220 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
50 g/Liter Schwefelsäure, konz.

werden Messingbleche oder vorvernickelte Stahlbleche bei einer Elektrolyttemperatur von 20 bis 25° C mit Kathodenbewegung

verkupfert. Die Niederschläge sind kristallin-matt. Wenn die Stromdichte 4 A/dm^2 übersteigt, treten an den Ecken der Kathodenbleche pulverförmige, nur lose haftende Kupferabscheidungen auf. Gibt man nun dem Elektrolyten $0,06 \text{ g/Liter}$ der Substanz 1 (Tabelle I) zu, so kann man unter gleichen Arbeitsbedingungen die Stromdichte bis auf 6 A/dm^2 erhöhen, ohne daß es zu den genannten Fehlern kommt. Außerdem fällt der Niederschlag glänzend aus.

B e i s p i e l 2

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

200 g/Liter	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)
60 g/Liter	Schwefelsäure, konz.
0,05 g/Liter	Natriumchlorid

werden als Glanzbildner

0,6 g/Liter	Polypropylenglycol und
0,02 g/Liter	3-mercaptopropan-1-sulfonsaures Natrium

zugegeben.

Bei einer Elektrolyttemperatur von 20 bis 25°C erhält man mit einer Stromdichte von $6,0 \text{ A/dm}^2$ und Lufteinblasung zwar glänzende und schleierfreie Kupferüberzüge, die Einebrung von Rauigkeiten des Grundmaterials beträgt bei einer Schichtdicke von $24 \mu\text{m}$ aber nur 45% . Gibt man dem Bad zusätzlich $0,008 \text{ g/Liter}$ der Substanz 3 (Tabelle I) zu, so steigt die Einebrung unter gleichen Arbeitsbedingungen auf 76% an, sie erhöht sich also um 70% .

Beispiel 3

Dem Elektrolyten gemäß Beispiel 2 werden

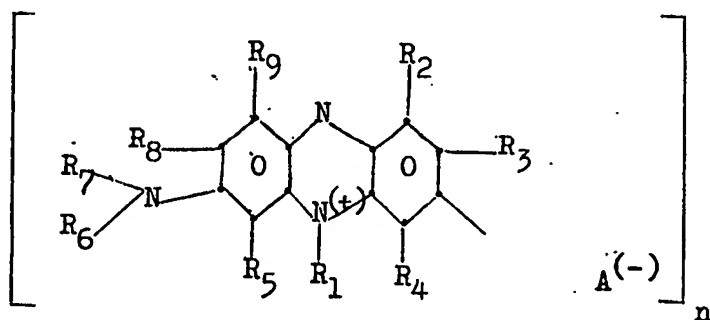
4,0 g/Liter Nonylphenol-Folyglycoläther und
0,02 g/Liter N,N-Diäthyl-dithiocarbaminsäure-
(sulfopropyl)-ester, Natriumsalz

zugegeben.

Die einebnende Wirkung beträgt bei einer Elektrolyttemperatur von 20 bis 25°C, einer Stromdichte von 5,0 A/dm² und Kathodenstangenbewegung bei einer Schichtdicke von 24 µm Kupfer etwa 50 %. Durch eine Zugabe von 0,01 g/Liter der Substanz 6 (Tabelle I), erhöht sich die Einebnung auf 78 %, die Steigerung beträgt also 56 %.

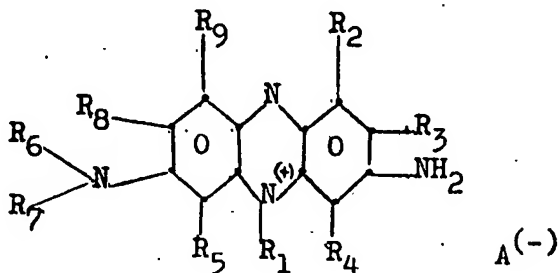
P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verbindungen der allgemeinen Formel:



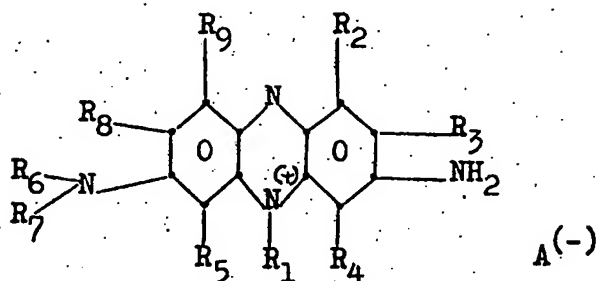
in der R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und R_5 und R_8 außerdem mono- oder polymere Phenazoniumradikale darstellen, A ein Säurerest und n eine ganze Zahl von 2 bis 100, vorzugsweise von 4 bis 20, ist.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Diazotierung von Verbindungen der allgemeinen Formel



in der $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und A einen Säurerest bedeuten, in saurer Lösung und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoniumsalze.

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch Verwendung von Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure als Diazotierungsmittel.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verkochen bei Temperaturen von etwa 5 bis 100° C erfolgt.
5. Dimere oder polymere Phenazoniumverbindungen mit einem Polymerisationsgrad n von 2 bis 100, hergestellt durch Diazotieren von Verbindungen der allgemeinen Formel



in saurer Lösung und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoniumsalze, wobei $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und A einen Säurerest bedeuten.